

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-133120  
(43)Date of publication of application : 16.06.1987

(51)Int.CI. D01F 9/14

(21)Application number : 60-268819

(71)Applicant : TOA NENRYO KOGYO KK

(22)Date of filing : 27.11.1985

(72)Inventor : KURODA HIROYUKI  
KOMINE KIKUJI  
FUKUDA TAKAYUKI  
HIRAOKA OSAMU

(54) PRODUCTION OF CARBON FIBER AND GRAPHITE FIBER

(57)Abstract:

PURPOSE: Carbonaceous pitch is melt-extruded into filaments, and the bundle is loosened as it is dipped in a solution by the completion of preoxidation or precarbonization, then preoxidized, precarbonized, carbonized or graphitized to produce the titled fiber of good appearance, high strength and elasticity in high efficiency.

CONSTITUTION: Carbonaceous pitch is melt-extruded into filaments and they are preoxidized, precarbonized, then carbonized or graphitized wherein the carbonaceous pitch fiber wound around a bobbin, preoxidized filaments, or precarbonized filaments are dipped in a solution partially or wholly as they are unwound. Then, the dipped filaments are roasted to effect preoxidation, precarbonization, carbonization or graphitization to give the objective filaments. The dipping solution is prepared by dilution a silicone oil with a viscosity of 10W1,000cst at 25° C with another silicone oil and/or an alcohol boiling at 160° C or lower into 0.01W50wt% concentration.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

⑪公開特許公報(A) 昭62-133120

⑫Int.Cl.  
D 01 F 9/14

識別記号  
府内整理番号  
6791-4L

⑬公開 昭和62年(1987)6月16日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑭発明の名称 炭素繊維及び黒鉛繊維の製造方法

⑮特 願 昭60-268819

⑯出 願 昭60(1985)11月27日

⑰発明者 黒田 博之 大宮市島町433番地の14

⑰発明者 小峰 喜久治 所沢市中新井4丁目985番地の460

⑰発明者 福田 孝之 横浜市戸塚区平戸1丁目14番2号

⑰発明者 平岡 治 埼玉県入間郡大井町鶴ヶ岡3丁目14番54号

⑰出願人 東亜燃料工業株式会社 東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号

⑰代理人 弁理士 滝田 清暉 外1名

明細書

1. 発明の名称

炭素繊維及び黒鉛繊維の製造方法

2. 特許請求の範囲

1) 炭素質ビッチを防糸して得たビッチ繊維を不融化解した後予偏炭化し、次いで炭化又は黒鉛化する炭素繊維及び黒鉛繊維の製造方法において、ボビン上に巻いた炭素質ビッチ繊維、不融化解繊維、又は予偏炭化繊維を、ボビンごと全部又はその一部を、浸漬液に浸漬しながらボビン上の繊維束を解紡し、その後焼成して、不融化解、予偏炭化、炭化、又は黒鉛化する工程のうちの少なくとも1つの工程を有することを特徴とする炭素繊維及び黒鉛繊維の製造方法。

2) 浸漬を、ボビン上の繊維を浸漬皿又は浸漬浴中の浸漬液に接触又はボビンごと全部若しくはその一部を埋没せしめて行う特許請求の範囲第1項記載の炭素繊維及び黒鉛繊維の製造方法。

3) 浸漬が間歇的になされる特許請求の範囲第1項記載の炭素繊維及び黒鉛繊維の製造方法。

4) 炭素質ビッチ繊維に対する浸漬液として、水又は温水を使用することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の炭素繊維及び黒鉛繊維の製造方法。

5) 不融化解繊維に対する浸漬液として、0.01～1.0重量%濃度の、アルコール類水溶液、界面活性剤水溶液、水エマルジョン系油剤の何れか又は2種以上の混合溶液を使用することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の炭素繊維及び黒鉛繊維の製造方法。

6) 予偏炭化繊維に対する浸漬液として、0.01～1.0重量%濃度の、水エマルジョン系油剤とアルコール類を混合した浸漬液を使用することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の炭素繊維及び黒鉛繊維の製造方法。

7) 予偏炭化繊維に対する浸漬液として、1.0～1000c.s.t.(25℃)の粘度のシリコーン油を沸点160℃以下のシリコーン油及び/又はアルコール類で希釈した、0.01～5.0重量%濃度の液を使用することを特徴とする特許請求の範

回第1項記載の炭素繊維及び黒鉛繊維の製造方法。  
8) 予備炭化繊維に対する浸漬液として、強アルカリ水溶液を使用することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の炭素繊維及び黒鉛繊維の製造方法。

9) ボビン上の繊維束の解舒が複数のボビンから同時になされると同時に、解舒された繊維束が1つの繊維束に合糸された後、引き続く焼成が行われることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の炭素繊維及び黒鉛繊維の製造方法。

10) 解舒が、1フィラメント当たり、0.001~0.5gの張力の下になされることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の炭素繊維及び黒鉛繊維の製造方法。

11) ピッチ繊維、不融化繊維又は予備炭化繊維を巻いたボビンが、直径100~500mmの円筒型ボビンであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の炭素繊維及び黒鉛繊維の製造方法。

12) ピッチ繊維、不融化繊維又は予備炭化繊維を巻いたボビンの空間率が、80%以下になるよ

## 特開昭62-133120 (2)

うに小孔を全面にあけた金属性穴あきボビン、又は金網ボビンであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の炭素繊維及び黒鉛繊維の製造方法。

13) ピッチ繊維、不融化繊維又は予備炭化繊維を巻き取るボビンの材料が焼結金属材料であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の炭素繊維及び黒鉛繊維の製造方法。

14) ピッチ繊維、不融化繊維又は予備炭化繊維を巻いたボビンが、樹脂、炭素繊維強化複合樹脂、アラミド繊維強化複合樹脂、又はガラス繊維強化複合樹脂からなることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の炭素繊維及び黒鉛繊維の製造方法。

15) ピッチ繊維、不融化繊維又は予備炭化繊維をボビンに巻く場合のトラバースを、5~100mm/(ボビン回転)とすることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の炭素繊維及び黒鉛繊維の製造方法。

16) 炭素質ピッチ繊維の原料ピッチが、約95%以上の光学的異方性相を含有する光学的異方性

ピッチであり、且つ軟化点が約230~320℃であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の炭素繊維及び黒鉛繊維の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 《産業上の利用分野》

本発明は、炭素質ピッチ繊維から炭素繊維及び黒鉛繊維を製造する方法に関する。更に詳しくは、本発明は光学的異方性炭素質ピッチを紡糸し、不融化、炭化、黒鉛化を行い、ロングフィラメント炭素繊維及び黒鉛繊維を得るための、ピッチ繊維の焼成方法に関する。

## 《従来の技術》

従来、自動車、航空機その他の各種分野に係る広範な技術分野において、軽量、高強度、高弾性等の性質を有する高性能素材の開発が要望されており、係る観点から炭素繊維或いは成型炭素材料が注目されている。特に、炭素質ピッチから炭素繊維を製造する方法は、安価で高性能の炭素繊維を製造し得る方法として重要視されている。

しかしながら、従来の技術によっては、ピッチ

繊維の引っ張り強度が約0.01GPaと小さい上、詰いためにその取扱が難しく、高性能製品を得るために必要なロングフィラメント状の炭素繊維を得ることは極めて困難であった。

ピッチ繊維からロングフィラメント状の炭素繊維を製造する方法として、従来、紡糸した糸を金網のカゴの中に落として堆積せしめ、これを金網ごと不融化し、更に700℃以上で第1次の熱処理を行い、糸束の引っ張り強度が0.2GPa以上の強度となるようにした上で、該カゴから引き上げて巻き取った後、若しくは巻き取りつつ1500℃程度の温度で炭化して、炭素繊維を得る方法が提案されている。（特公昭51-12740号）。しかしながらこの方法では、糸を堆積せしめた場合に、撓れ又は捻りがかかる傾向があり、又糸の屈曲ができやすいため、炭素繊維にした時に凹凸が著しく、外観の悪い糸となる上、屈曲部の強度が著しく低下するために糸切れが頻発し商品質の糸ができ難いという欠点があった。かかる欠点は、糸を堆積せしめる場合の弯曲率を大きく

## 特開昭62-133120 (3)

とっても本質的に改善することのできるものではなかった。

## 《発明が解決しようとする問題点》

特開昭55-128020号明細書には、溶融紡糸後にゴデットローラーで延伸した糸を、不融化用の熱風炉に0.15m/分の糸速度で連続的に通し、統いて炭化炉へも連続的に通して炭素繊維を得る方法が開示されている。しかしながら、この方法は均一に不融化ができる物性のバラツキは小さく、且つ炭素繊維にした時に外観の良いものが得られる一方、溶融紡糸したピッチ繊維をボビンに巻き取った後、解舒（巻戻）しながら行う場合は、ピッチ繊維が脆弱な上に、溶融紡糸のため1つの繊維束中のフィラメント数が少なく、繊維束強度が低いこと、紡糸中及び紡糸後の繊維間の食い込み、膠着等により、解舒が困難で繊維束の切断がおこるという欠点があった。

又、通炉中、繊維間の融着や膠着が起こる上、油剤の分解により繊維束の集束が乱れ、繊維束の切断がおこり操作が困難になるという欠点があっ

た。又、繊維束のフィラメント数が少なく処理速度が遅いので、時間当たりの製品生産量が著しく小さいという欠点があった。

特開昭60-173121号、特開昭60-81320号及び特開昭60-21911号明細書には、ボビン巻のまま不融化して一定温度以下の非酸化性雰囲気で第1次の熱処理（予備炭化）を行う方法が開示されている。しかしながら、これらの方法においてはボビン上のピッチ繊維の巻厚が厚くなると、不融化中又は予備炭化中の通気性が不十分であるためフィラメント間の融着や膠着が一層起こり易く、予備炭化後、ボビン上の糸巻の解舒（巻戻）が困難になり巻戻しに際し、糸の毛羽が発生し易く、炭素繊維又は黒鉛繊維にした時の商品価値を著しく低下させるという欠点がある。

ボビン巻のまま不融化後、解舒（巻戻）する方法は、ボビン巻のまま不融化、予備炭化する方法に比べて繊維間及び繊維束間の膠着や融着の度合が著しく低い段階で解舒できる点では、有利であ

るが、繊維の強度がまだピッチ繊維と同様に弱い上、不融化中、不融化繊維を集束している油剤の分解劣化が著しいため、繊維束の集束が乱れ、繊維束が極めて弱くボロボロになるので、不融化後の解舒が極めて困難になるという欠点があった。又、解舒の際、毛羽が発生し易くローラーにも巻きつき易いという欠点もあった。

そこで、ピッチ繊維、不融化繊維のような脆弱な繊維の段階で、ボビン巻してある繊維を、解舒の途中で繊維束の切断、毛羽立ちが少なく確実に全量解舒する方法、そして更に必要に応じて合糸し繊維束強度を高め機械安定度を高めると共に、時間当たりの製品生産量を多くなるようにした上で、その後の焼成を行い、糸の外観が良く、高強度、高弾性率の高品質のピッチ系炭素繊維を得る方法が切望されてきた。

又、予備炭化繊維においては、予備炭化してあるので繊維束の強度はあるが、繊維間の膠着が著しく、又、不融化、予備炭化中の繊維間の伸縮に

より相互の糸の食い込みがおこっているこの予備炭化繊維を、繊維束の切断や毛羽立ちなしに全量解舒し、その後の焼成処理を行って、ロングフィラメントの炭素繊維を得る方法の開発が期待されてきた。

従って本発明は、従来の技術の上記欠点を解決し、糸扱いし易く高品質のピッチ系炭素繊維を製造する方法を提供することを目的としている。

又本発明の別の目的は、外観が良く、高強度、高弾性率の高品質ピッチ系ロングフィラメント炭素繊維を効率良く製造する方法を提供することにある。

## 《問題を解決するための手段》

本発明のかかる諸目的は、炭素質ピッチを紡糸して得たピッチ繊維を不融化した後予備炭化し、次いで炭化又は黒鉛化する炭素繊維及び黒鉛繊維の製造方法において、ボビン上に巻いた炭素質ピッチ繊維、不融化繊維、又は予備炭化繊維を、ボビンごと全部又はその一部を、浸漬液に浸漬しながら、ボビン上の繊維束を解舒し、その後焼成し

## 特開昭62-133120 (4)

て、不融化、予偏炭化、炭化、又は黒鉛化する工程のうちの少なくとも1つの工程を有することを特徴とする炭素繊維及び黒鉛繊維の製造方法によって達成された。

## a) 炭素質ピッチ

本発明に用いる炭素質ピッチは、特に限定されるものではなく、石炭を乾留して得られるコールタールピッチ、石炭液化物等の石炭系ピッチ、ナフサ分解タールピッチ、接触分解タールピッチ、常圧蒸留残渣、減圧蒸留残渣等の石油系ピッチ、合成樹脂を分解して得られる合成ピッチ等の各種のピッチ及びこれらのピッチを水素、水素供与物で水素化したもの、熱処理、溶剤抽出等で改質したものも用いることができる。

本発明の炭素質ピッチは、等方性ピッチであっても光学的異方性ピッチであっても良く、ネオメソフェース、ブリメソフェースと言われるピッチについても適用できるが、特に、下記に述べる光学的異方性ピッチが好ましい。

光学的異方性炭素質ピッチは、約95%以上の

光学的異方性相を含有し、且つ、軟化点が230℃～320℃であるものが好ましい。

## b) 光学的異方性ピッチの製造方法

本発明で使用する光学的異方性ピッチはいかなる製法を用いて製造してもよいが、ピッチ製造用の一般的な原料である重質炭化水素油、タール、市販ピッチ等を反応槽で380℃～500℃の温度にて攪拌し、不活性ガスで脱気しながら十分に熱分解重縮合して、残渣ピッチの光学的異方性相（以下APと略す）を高める従来の方法を使用することができる。しかしながら、この方法によってAPが80%（偏光顕微鏡で測定）以上のものを製造した場合には、熱分解重縮合反応が進み過ぎ、キノリン不溶分が70重量%以上と大きくなり軟化点も330℃以上となる場合もあるのみならず、光学的等方性相（以下IPと略す）も微小球状の分散状態とはなりにくく必ずしも好ましい方法とは言えない。

従って、本発明で使用する光学的異方性ピッチの好ましい製造方法は、熱分解重縮合反応を半ば

で打ち切ってその重縮合物を350℃～400℃の範囲の温度で保持して実質的に静置し、下層に密度の大きいAPを成長熟成させつつ沈積し、これを上層の密度が小さくIPが多い部分より分離して取り出す方法であり、この方法の詳細は特開昭57-119984号明細書に記載されている。

本発明で使用する光学的異方性ピッチの更に好ましい製造方法は、特開昭58-180585号明細書に記載されている如く、APを適度に含み、未だ過度に重質化されていない炭素質ピッチを溶融状態のまま遠心分離操作にかけ、迅速にAP部分を沈降せしめる方法である。この方法によれば、AP相は合体成長しつつ下層（遠心力方向の層）に集積しAPが約80%以上の連続層を成し、その中に僅かにIPを晶状又は微小な球状で分散している形態のピッチが下層となり、一方上層はIPが大部分で、その中にAPが微小な球状で分散している形態のピッチとなる。この場合、両層の境界が明瞭であり、下層のみを上層から分離して取り出すことができ、容易にAP含有率が大

きく紡糸しやすい光学的異方性ピッチを製造することができる。この方法によれば、AP含有率が95%以上で軟化点が230℃～320℃の炭素質ピッチを短時間に、経済的に得ることができる。このような光学的異方性炭素質ピッチは、溶融紡糸加工特性において優れ、その均質性と高い配向性のために、それを紡糸して得られた炭素繊維及び黒鉛繊維の引張強度並びに弾性率は極めて優れたものとなる。

## c) 繊維の製造

## i) 紡糸

前記のような、AP含有率が高くその軟化点の低いピッチは、公知の方法によって紡糸することができる。このような方法は、例えば、直径0.1mm～0.5mmの紡糸口を1～1,000ヶ有する紡糸口金を下方に有する金属製紡糸容器にピッチを張り込み、不活性ガス雰囲気下で280℃～370℃の間の一定の温度でピッチを保持し溶融状態に保って、不活性ガスの圧力を数百mmHgに上昇せしめて口金から溶融ピッチを押し出し、

## 特開昭62-133120 (5)

温度及び雰囲気を制御しつつ流下したピッチ繊維を、高速で回転するボビンに巻き取るものである。

又、紡糸口金から訪糸したピッチ繊維を集束させて気流で引取りつつ下方の集積ケースの中にケンス状に集積する方法を採用することもできる。この場合、紡糸容器へのピッチの供給を、予め溶融したピッチやギアポンプ等により加圧供給することによって連続的に紡糸することが可能である。更に、上記方法において、口金の近傍で、一定の温度に制御され高速で下降するガスを用いてピッチ繊維を延伸しつつ引取り、下方のベルトコンベア上に長繊維を作る方法も用いることができる。

更に、周壁に紡糸口金を有する円筒状の紡糸容器を高速で回転させ、これに溶融ピッチを連続的に供給し、円筒紡糸器の周壁より遠心力によってピッチを押し出し、回転の作用によって延伸されるピッチ繊維を集積するような紡糸方法を採用することもできる。

本発明は、いずれの紡糸方法をとったものであっても、一度ボビンに巻き取ったものについては

通用できる。

本発明においては、溶融紡糸したピッチ繊維はエアサッカーを通して集束しつつオイリングローラーに導き集束剤（油剤）を付けて更に集束する。この場合の集束剤としては、例えば水、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ヨーロピルアルコール、ブチルアルコール等のアルコール類又は粘度3～300 c s t (25°C) のジメチルシリコーン油、メチルフェニルシリコーン油等を、低沸点のシリコーン油又はパラフィン油等の溶剤で希釈したもの、又は乳化剤を入れて水に分散させたもの；同様にグラファイト又はポリエチレングリコールやヒンダードエステル類を分散させたもの；界面活性剤を水で希釈したもの；その他通常の繊維、例えばポリエステル繊維に使用される各種油剤の内ピッチ繊維をおかさないものを使用することができる。集束剤の繊維への付着量は、通常0.01～1.0重量%であるが、特に、0.05～5重量%であることが好ましい。

## ii) ピッチ繊維の不融化

本発明で使用する不融化繊維は、ピッチ繊維をボビン巻のまま不融化したもの、或いは連続不融化炉に炭素質ピッチ繊維の繊維束を連続的に線状で通して不融化したもの、金網のカゴの中にケンス状に堆積せしめ不融化したもの、或いはベルトコンベア上にピッチ繊維を落とし不融化したもの等を一度ボビンに巻き取ったものであっても差支えない。

紡糸したピッチ繊維を酸化して不融性炭素質繊維とする工程は、温度、酸化剤、反応時間について種々の組合せを考える必要がある。本発明においては、基本的にはこの不融化の条件として公知の方法を使用することができるが、ピッチ糸を不融化するので、通常より低い温度からスタートして酸化反応を行いピッチ繊維の融着を防止する必要がある。不融化工程の温度は150°C～400°C、好ましくは200°C～300°Cの範囲でステップ状又は徐々に昇温して、通常は1～5時間処理する。処理時間は不融化の反応が十分に均一に進むように1日～3日という長時間行うことも差

支えない。

不融化は、空気、酸素、空気と酸素又は窒素の混合ガス等を使用して行うことができるが、酸素濃度を余り高くすることは未巻内反応が急速に済み燃焼する恐れが生ずるので好ましくない。

本発明においては、200°C以下の温度でハロゲン、NO<sub>2</sub>、オゾン等の酸化剤を含んだ雰囲気中で単時間処理するか、又は、酸素ガス雰囲気中でピッチの軟化点より30～50°C低い温度、即ち150～240°Cの温度で十分な不融化が得られるまで昇温して不融化を終了せしめる方法が好ましく、特に後者の方法は容易且つ確実であり好ましい。

## iii) 热処理工程

次にこの不融性となった炭素質ピッチ繊維を、化学的に不活性なアルゴン又は窒素ガス等の雰囲気中で400～1000°C迄昇温してゆるやかに炭化することによって予備炭化繊維が得られ、更に1000°C～2000°Cの範囲の温度迄昇温して炭化することによって炭素繊維が得られ、20

## 特開昭62-133120 (6)

00℃～3000℃の範囲の温度迄昇温して黒鉛化処理まで進めて、所謂黒鉛繊維が得られる。

本発明においては、この炭化及び黒鉛化の方法の詳細について特に限定するものではなく、一般公知の方法を用いることができる。

本発明で使用する予備炭化繊維を作る方法は、ボビン巻のまま不融化後予備炭化したものであっても良く、或いは、連続的に線状で連続不融化を通して後巻き取り、その後ボビン巻で予備炭化したものであっても良い。又、予備炭化の段階まで線状で連続的に焼成し、ボビンに巻き取ったものであっても差支えない。

## iv) ボビン巻繊維の解舒方法 (添付図参照)

本発明ではボビンへの巻取り及びボビンからの解舒を円滑に行うため直径100～500mmの円筒型ボビンを使用する。ボビンにまいた状態から均一な解舒(巻戻)を行うためには、ボビン巻取時のトラバースは2～100mm／(ボビン1回転当たり)のような大きなトラバースをかけて巻き取り、巻厚は1～100mm好ましくは5～5

0mmとすることが有効である。トラバースは、繊維束のボビンからの解舒(巻戻)性を考慮すれば5～20mm／(ボビン1回転)程度が好ましい。

本発明においては、ボビン上に巻いてある炭素質のピッチ繊維、不融化繊維又は予備炭化繊維の解舒を、ボビンごと水又は油剤中に浸漬しながら行う。この場合、ボビンとボビン上の繊維を全部浸漬しながら行っても良く、その一部を浸漬しながら行っても良い。

好ましい浸漬法の1つは、ボビン直径の1～5倍の開口部を持ち、深さ10～200mmの正方形或いは長方形の浸漬皿、浸漬浴中に、水又は油剤を盛り込み、ボビンとボビン上の繊維を、5～200mm幅で液に連続的にかける方法であるが、浸漬は間歇的であっても良い。

浸漬液である水又は油剤は、常時ゴミ等のない状態で行うために精製後リサイクリしたり、フレッシュな液を補充することも行われる。

本発明では、ボビンとボビン上の繊維を水又は

油剤に浸漬しながら行うためにボビンは浸漬に耐えられるものを使用する必要がある。このようなボビンとして、例えば、鉄、銅、ニッケル、アルミニウム及びその他の合金等の金属性ボビンの他、樹脂製又は炭素繊維強化複合樹脂、アラミド繊維強化複合樹脂、ガラス繊維強化複合樹脂等の複合材料を用いたボビンも使用される。使用する樹脂は、耐熱性の観点から、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド等のポリイミド系樹脂、ポリサルファン、ポリエーテルサルファン、ポリエーテルケトン、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド等の芳香族ポリエーテル樹脂、全芳香族ポリアリレートのような芳香族ポリエステル系樹脂、弗柔樹脂等が好ましい。

上記の他、炭素／炭素複合材料、シリカアルミニナ等のセラミックボビンを使うことができる。又、ボビンの外側の表面を炭素繊維と相溶性があり、熱処理に従って生ずる繊維の収縮を吸収し、繊維が切断するのを防止することができるような材料(例えば炭素材料)で被覆することも好ましい。

ボビンの外表面全体を炭素フェルトのような弾性と通気性を兼ね備えた材料で覆うこともできる。

本発明において巻取時に使用するボビンは、直径100～500mmの円筒形であることが好ましく、通液性を良くするために金網とし、又は穴を開けたり焼結金属炉材、シンクタードグラス等の多孔性遮材で作製したりすることが好ましい。

通液性を良くするため、ボビンに穴を開けることも採用される。孔は、均等に空間率が80%以下になるように開けられる。空間率を80%以上とした場合には、ボビンの強度が低下するので好ましくない。

本発明においては、SUS304又はSUS316の金網製のボビンを使用することが好ましく、金網は2～300メッシュ、好ましくは3～60メッシュのものを使用する。

本発明で使用する浸漬液としては、紡糸の集束剤として用いたと同様なものを用いるができる。例えば、水、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等が挙げられる。

## 特開昭62-133120 (7)

ルコール、n-ブロビルアルコール、ブチルアルコール等のアルコール類又は粘度3~300 c.s.t (25°C) のジメチルシリコーン油、メチルフェニルシリコーン油等を、シリコーン油又はパラフィン油等の溶剤で希釈したもの、又は乳化剤を入れて水に分散させたもの；同様にグラファイト又はポリエチレングリコールやヒンダードエステル類を分散させたもの、界面活性剤を水で希釈したもの；その他通常の繊維、例えばポリエステル繊維に使用される各種油剤の内、ピッチ繊維をおかさないものを使用することができる。

本発明で使用する浸漬液として好ましいものは、繊維間又は繊維束間の膠着の度合、繊維の伸縮等による繊維間の食い込み方により異なる。

ボビン上にあるピッチ繊維を解舒する場合は、繊維間の膠着の度合は少なく繊維間の食い込みの度合も少ないので、通常は水によって解舒する。一方、繊維間、繊維束間の分離が不十分な場合は、25~99°Cまでの温水で解舒する。

ボビン上の不融化繊維を解舒する場合は、ピッ

チ繊維の不融化中、油剤の分解によって繊維間、繊維束間の膠着の度合が高くなつており、不融化中の繊維の伸縮等による食い込みも大きくなつてゐるので、より分離性が強く浸漬性の強い浸漬液を使用する。好ましくは0.01~1.0重量%濃度のアルコール類水溶液、界面活性剤水溶液、水エマルジョン系油剤等が用いられる。

ボビン上の予備炭化繊維を解舒する場合は、ピッチ繊維の不融化、予備炭化中、更に一層繊維間の膠着の度合、繊維の伸縮等による繊維間の食い込みが強くなつてゐるので、より分離性の高い浸漬液を使用する。

好ましくは、ボビン上の予備炭化繊維を0.01~1.0重量%濃度の水エマルジョン系油剤とアルコール類を10/90~90/10の割合で混合した液に浸漬しながら解舒する。又は、ボビン上の予備炭化繊維を、粘度10~1000 c.s.t (25°C) のシリコーン油を沸点160°C以下のシリコーン油、アルコール類で希釈して、0.01~5.0重量%濃度とした液に浸漬しながら解舒

しても、予備炭化繊維を強アルカリ水溶液に浸漬しながら解舒して良い。

尚、ピッチ繊維の膠着が酷く解舒困難な場合は、上で述べた不融化繊維用の解舒液を用いて行い、不融化繊維が解舒困難な時は、上で述べた予備炭化繊維用の解舒液を用いることが好ましい。

本発明においては、複数のボビンから同時に繊維束を解舒しながら、1つの繊維束に合糸することも採用される。

解舒は、1フィラメント当たり0.001~0.5gの張力をかけ、ボビンを回転させながら解舒することが好ましく、又、解舒速度は1~100m/min、好ましくは5~50m/minである。解舒速度をあまり大きくすると毛羽立ちが多くなるので好ましくない。

#### 《発明の効果》

本発明によれば、ボビン上に巻いてある炭素質ピッチ繊維、不融化繊維、予備炭化繊維をボビンごと、その全部又は一部を水又は油剤等の浸漬液に浸漬しながらボビン上の繊維束を解舒するので、

繊維間、繊維束間の膠着をなくすことができるのみならず、繊維間の食い込み等も浸漬することによって開織しながら行うことができるので、解舒の途中で繊維束の切断がなく、毛羽立ちの少ないロングフィラメントを効率良く得ることができる。

又、解舒時に合糸してフィラメント数を増やすことができるので、焼成工程での繊維束の切断がなく操業の安定性を高めることができるものならず、合糸によって時間当たりの生産性を大きくすることができる。特に、光学的異方性の炭素質ピッチを用いた場合には高強度、高弾性率の炭素繊維、黒鉛繊維を得ることができる。

更に、ピッチ繊維、不融化繊維及び予備炭化繊維の何れに対しても効率の良い解舒ができるので、諸条件を勘案した上で、最も効率的な製造プロセスを選択することも、又、最も物性を重視したプロセスを選択することもできる。

以上のように、本発明によれば、生産上の効率を高めて、効率良く高強度、高弾性率の炭素繊維、

## 特開昭62-133120 (8)

黒鉛繊維を得ることができる。

《実施例》

以下、本発明を実施例によって更に詳述するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

実施例1.

光学的異方性を約5.5%含有し、軟化点が23℃である炭素質ピッチを前駆体ピッチとして使用した。この前駆体ピッチを、370℃で円筒型遠心分離装置で分離して光学的異方性相の多いピッチを得た。得られた光学的異方性ピッチは、光学的異方性相を9.8%含み、軟化点は265℃であった。

得られた光学的異方性ピッチを500穴の紡糸口金を有する紡糸機に通し、355℃で200mmHgの窒素ガス圧で押し出して紡糸した。

紡糸したピッチ繊維は、ノズル下部に設けた高速で回転する直径210mm、幅200mmのステンレス網製の金網ボビンに巻き取り、約500m／分の巻き取り速度で5分間紡糸した。ボビン1回転当たりのトラバースのピッチは10mm／

率は700GPaあった。

比較例1.

解紡時に浸漬液を使わなかった以外は、実施例1と同様に処理した。この場合約110m解紡した時点で、繊維束が次第に細くなり切断した。糸の頭出しが出来ず、その後の解紡はできなかった。

実施例2.

実施例1と同様にして、ボビン巻したピッチ繊維を得た。

このピッチ繊維を公知の方法により空気雰囲気でボビン巻のまま不融化解した。

このボビン巻した不融化解繊維を、25℃で14cstのジメチルシリコーン油を非イオン界面活性剤で乳化した水エマルジョン系油剤に浸漬しながら解紡した。水エマルジョン系油剤の濃度は0.5重量%であった。

解紡の途中で繊維束の切断も毛羽立ちもなく、2500mの全量を解紡することができた。

この不融化解繊維を公知の方法で炭化した。炭化温度は、1500℃であった。得られた炭素繊維の

1回転であった。糸の間の糸切れはなかった。この際紡糸した糸はエアーサッカーで略集束してオイリングローラーに導き、糸に対して約0.5重量%の割合で集束用油剤を供給した。油剤としては、25℃における粘度が14cstのジメチルシリコーン油を使用した。

このボビン巻したピッチ繊維を、25℃の水を入れた深さ50mmの浸漬皿に浸漬し、ボビンの下部が水中につかるようにした。張力をフィラメント当たり0.05gかけ、ボビンを回転させながら30m／分の速度で解紡した。

解紡の途中、繊維束の断糸も毛羽立ちもなく、2500m全量が解紡された。

このピッチ繊維を公知の方法で不融化解し150℃で炭化を行った。得られた炭素繊維の糸径は9.9μmであり、引っ張り強度は2.6GPa、引っ張り弹性率は250GPaであった。又、この炭素繊維を、不活性ガス中、公知の方法で250℃まで昇温して得た黒鉛繊維は、糸径9.8μm、引っ張り強度は2.6GPa、引っ張り弹性率は

糸径は9.9μmであり、引っ張り強度は2.4GPa、引っ張り弹性率は255GPaであった。公知の方法で2500℃まで昇温して得た黒鉛化繊維の糸径は9.8μm、引っ張り強度は2.4GPa、引っ張り弹性率は710GPaであった。

比較例2.

解紡時に浸漬液を使わなかった以外は、実施例2と同様に行った。この場合、約5m解紡した時点で繊維束が切れて、その後の解紡ができなかった。

実施例3.

実施例2と同様に処理し、ボビン巻した不融化解繊維を得た。

この不融化解繊維を公知の方法でボビン巻したままで予備炭化を行った。予備炭化温度は、600℃であった。このボビン巻した予備炭化繊維を、実施例2で使用した水エマルジョン系油剤を、イソプロピルアルコールで50/50(体積比)に希釈して、それを浸漬液として解紡した。

解紡の途中、繊維束の切断はなく、毛羽立ちも

特開昭 62-133120 (9)

比較的少なく、2500m全量が解舒できた。

この予備炭化繊維を公知の方法で1500℃まで昇温し炭素繊維を得た。その時の糸径は9.9 $\mu$ m、引っ張り強度は2.3GPa、その引っ張り弹性率は250GPaであった。

比較例3、

解舒時に浸漬を使わなかった以外は、実施例3と同じに行った。この場合約100m解舒できたが、そこで繊維束が切断した。解舒した繊維は毛羽立ちの酷いものであった。

特許出願人 東亜燃料工業株式会社

代理人 弁理士 滝田清  (他1名)